

10/520821

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007609 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 21/00, C08K 5/40, B60C 1/00 (SUZUKI, Akira) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008789
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003) (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都千代田区 蔵が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ: 特願 2002-202945 2002 年 7 月 11 日 (11.07.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 朗
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TIRE, RETREADED TIRE, AND RUBBER COMPOSITION FOR REPAIRING VULCANIZED RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: タイヤ、更生タイヤ及び加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物

(57) Abstract: A rubber composition obtained by compounding 100 parts by weight of a rubber ingredient with specific amounts of (1) a thiuram compound having a specific structure, (2) a compound such as a benzothiazyl disulfide compound or a benzothiazole compound, and (3) a compound such as a guanidine compound or an aldehydeamine compound. It has excellent suitability for low-temperature short-time vulcanization and has high breakage resistance. The composition is used to produce a tire or retreaded tire, or is used as a rubber composition for repairing vulcanized rubber products. Thus, the productivity of a tire, retreaded tire, or vulcanized rubber product can be improved without adversely influencing other performances.

(57) 要約: ゴム成分 100 質量部に対して、(1) 特定構造のチウラム系化合物と、(2) ベンゾチオジスルフィド類、ベンゾチアゾール類等の化合物と、(3) グアニジン類、アルデヒドアミン類等の化合物とを特定の配合量で配合してなる、低温短時間での加硫特性に優れ且つ高耐破壊特性を有するゴム組成物をタイヤ又は更生タイヤに用い、或いは加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物とすることで、他の性能に悪影響を与えることなく、タイヤ、更生タイヤ又は加硫ゴム製品の生産性を向上させることができる。

WO 2004/007609 A1

明 細 書

タイヤ、更生タイヤ及び加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物

技術分野

本発明は、タイヤ、更生タイヤ及び加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物に関し、詳しくはゴム成分に特定の加硫促進剤を複数組み合わせることで配合したゴム組成物を用いたタイヤ及び更生タイヤ、並びに該ゴム組成物からなる加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物に関する。

背景技術

タイヤの生産において、生産性の観点から短時間加硫が望まれている。しかし、特に肉厚の厚いタイヤにおいては、加硫するのに十分な熱がタイヤ内部を形成するゴム部材に与えられず、加硫不足を起こすことがある。特に、タイヤ内部を形成するゴム部材の中でも、ベルト層間のゴム、ベルトとカーカスプライとの間のゴム、トレッドゴムとベルトとの間のクッションゴムにおいては、スチールコードや有機繊維コード等の補強材料の近傍で加硫不足が起こり、タイヤ故障の原因となることがある。従って、かかるタイヤ内部を形成するゴム部材に用いるゴム組成物には、タイヤ表層部を形成するゴム部材に用いるゴム組成物より、低温且つ短時間の加硫でも耐破壊特性が大きいことが望まれる。

また、更生タイヤは、通常使用済みタイヤのトレッドを除去しバフして更生面を露出させた台タイヤに、更生用プレキュアトレッドをクッションゴムを介して貼り付けた後、一体加硫することにより製造される。この場合、生産性と共に加硫済みの台タイヤが過加硫にならないように配慮する必要がある。このため、台タイヤとプレキュアトレッドとの間に配設されるクッションゴムに用いるゴム組成物には、比較的低温且つ短時間の加硫でも高い耐破壊特性を有することが要求

される。

更に、新品タイヤのペアー補修や中古タイヤの損傷部を部分的に補修する場合に用いるゴム組成物にも、修理しないゴム部分に過加硫が起こらないようにする観点から、低温且つ短時間の加硫でも高い耐破壊特性を有することが望まれる。

ところで、従来より、低温且つ短時間で加硫させる加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド（TT）に代表されるチウラム系促進剤が知られているが、発癌性のニトロソアミン類を発生するという問題があった。これに対し、例えば特開平8-59898号公報には、ニトロソアミン先駆体を含まない低温且つ短時間で加硫するゴム組成物として、テトラベンジルチウラムジスルフィド（TBZTD）及び亜鉛ジベンジルジチオカルバメートを含む特定の加硫促進剤の組み合わせからなるゴム組成物が開示されている。しかしながら、該ゴム組成物は、低温且つ短時間での加硫特性及び耐破壊特性の観点から、未だ満足すべきものではない。

発明の開示

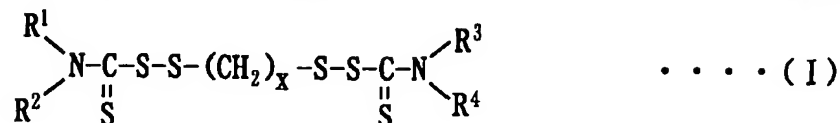
本発明は、上記従来技術の問題を解決し、低温短時間での加硫特性に優れ且つ高耐破壊特性を有する特定のゴム組成物を用いることにより、他の性能に悪影響を与えることなく、生産性を向上させたタイヤ及び更生タイヤ、並びに加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物を提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定のチウラム系化合物を含む特定組み合わせからなる加硫促進剤を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明のタイヤは、タイヤ表層部を形成するゴム部材と、タイヤ内部を形成するゴム部材と、ゴム及び補強材料からなるゴム複合体とを備えるタイヤにおいて、前記タイヤ内部を形成するゴム部材及び／又はゴム複合体として、

ゴム成分100質量部に対して、

(1) 成分：次式(I)で表されるチウラム系化合物0.1～4.0質量部と、



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はベンジル基又は炭素数1～18のアルキル基で、 $X = 2 \sim 18$ である。)

(2) 成分：ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部と、

(3) 成分：アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部とを配合してなるゴム組成物を用いることを特徴とする。

本発明のタイヤの好適例においては、上記式(I)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はベンジル基又は2-エチルヘキシル基で、 $X = 6 \sim 12$ である。

本発明のタイヤの他の好適例においては、上記タイヤ内部を形成するゴム部材は、ベルト層間のゴム、トレッドとベルトとの間のクッションゴム及びベルトとカーカスプライとの間のゴムからなる群から選ばれた少なくとも一つのゴム部材である。

本発明のタイヤの他の好適例においては、上記ゴム組成物のゴム成分は、天然ゴムを含む。

本発明のタイヤの他の好適例においては、上記(2)成分は、2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩及び2-メルカプトベンゾチアゾールのアミン塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物である。

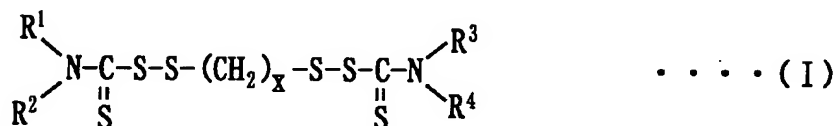
本発明のタイヤの他の好適例においては、上記ゴム組成物は、120℃での90%加硫時間($t_{0.9}$)が12～18分であり、120℃で20分間加硫した場合

の破断時引っ張り応力が29.0MPa以上である。

また、本発明の更生タイヤは、台タイヤと、更生用トレッドと、これらの間に配設したクッションゴムとからなる加硫済み更生タイヤにおいて、該クッションゴムとして、

ゴム成分100質量部に対して、

(1) 成分：次式(I)で表されるチウラム系化合物0.1～4.0質量部と、



(式中、R¹～R⁴はベンジル基又は炭素数1～18のアルキル基で、X=2～18である。)

(2) 成分：ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部と、

(3) 成分：アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部とを配合してなるゴム組成物を用いることを特徴とする。

本発明の更生タイヤの好適例においては、加硫時の温度は100～130℃である。

本発明の更生タイヤの他の好適例においては、上記ゴム組成物のゴム成分は、天然ゴムを含む。

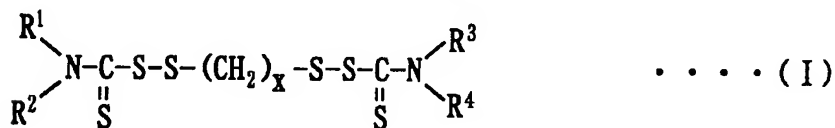
本発明の更生タイヤの他の好適例においては、上記(2)成分が、2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩及び2-メルカプトベンゾチアゾールのアミン塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物である。

本発明の更生タイヤの他の好適例においては、上記ゴム組成物は、120℃で

の90%加硫時間 ($t_{0.9}$) が12~18分であり、120℃で20分間加硫した場合の破断時引っ張り応力が29.0MPa以上である。

更に、本発明の加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対して、

(1) 成分：下記一般式(I)で表されるチウラム系化合物0.1~4.0質量部と、



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はベンジル基又は炭素数1~18のアルキル基で、 $x=2 \sim 18$ である。)

(2) 成分：ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1~2.0質量部と、

(3) 成分：アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1~2.0質量部とを配合してなることを特徴とする。

発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明にかかわるゴム組成物に用いるゴム成分は特に限定されず、天然ゴムやジエン系ゴムが挙げられる。ジエン系ゴムとしては、例えばポリイソプレン合成ゴム (IR)、シス-1,4-ポリブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) クロロプレンゴム (CR)、ブチルゴム (IIR) 等が挙げられる。これらのゴムは、一種でも二種以上のブレンドでもよい。これらの中でも、天然ゴムを含むゴム、特に天然ゴムを70質量%以上含むゴムが好ましい。

本発明にかかわるゴム組成物に用いる(1)成分は、式(I)で表されるチウラム

系化合物である。式(I)中の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれベンジル基又は炭素数1～18のアルキル基であり、好ましくはベンジル基又は炭素数4～12のアルキル基である。炭素数1～18のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の直鎖又は分枝の基が挙げられる。一方、Xは2～18であり、好ましくは6～12である。式(I)で表されるチウラム系化合物としては、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)-ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジ(2-エチルヘキシル)チオカルバモイルジチオ)-ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジイソブチルチオカルバモイルジチオ)-ヘキサン等が特に好ましい。

(1) 成分の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～4.0質量部である。0.1質量部未満では加硫時間の短縮効果が低く、4.0質量部を超えると焦げ等の作業性の問題が起こり易くなる。該配合量の好ましい範囲は、0.3～2.0質量部である。

本発明にかかわるゴム組成物に用いる(2)成分としては、ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物が用いられる。この中でも、ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩が好ましい。(2)成分の具体例としては、ジベンゾチアゾチアジリジスルフィド(MBTS)、2-メルカプトベンゾチアゾール(M)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(MZ)、2-メルカプトベンゾチアゾールのアミン塩、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(BBS)、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(OBS)、N,N-ジイソプロピル-

2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (DPBS) 等が挙げられる。

(2) 成分の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～2.0質量部である。0.1質量部未満では加硫時間の短縮効果が低く、2.0質量部を超えると該効果の向上が認められない。該配合量の好ましい範囲は、0.3～1.5質量部である。

本発明にかかわるゴム組成物に用いる(3)成分としては、アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物が用いられる。(3)成分の具体例としては、ジフェニルグアニジン(DPG)、ジオルトトリルグアニジン(DOTG)、オルトトリルピグアニド(OTBG)、n-ブチルアルデヒド・アニリン反応生成物(BAA)、ヘキサメチレンテトラミン(H)、アセトアルデヒド・アンモニア(AA)等が挙げられる。

(3)成分の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～2.0質量部、好ましくは0.3～1.0質量部である。0.1質量部未満では加硫時間短縮効果が低く、2.0質量部を超えると焦げ等作業性上問題がある。

前記(1)～(3)からなる加硫促進剤が配合されたゴム組成物において、加硫剤には通常硫黄が用いられ、その配合量は、ゴム成分100質量部に対して、0.1～5.0質量部、好ましくは1.0～3.5質量部である。0.1質量部未満では、ゴム/ゴム界面での共加硫性が低下することがあり、5.0質量部を超えると老化特性が低下することがある。

また、本発明にかかわるゴム組成物には、前記各成分の他に、通常ゴム業界で用いられる軟化剤、カーボンブラック等の無機充填剤、粘着付与剤、老化防止剤、その他の加硫促進剤等の各種配合剤を適宜配合することができる。

上述した各成分を含有する本発明にかかわるゴム組成物は、比較的低温且つ短時間で加硫され、高い耐破壊特性が得られる。即ち、該ゴム組成物は、120℃の加硫温度での90%加硫時間($t_{0.9}$)が12～18分であり、120℃で20

分間加硫した場合の破断時引っ張り応力が29.0MPa以上になる。

本発明にかかわるゴム組成物は、タイヤ表層部を形成するゴム部材と、タイヤ内部を形成するゴム部材と、ゴム及び補強材料からなるゴム複合体とを備えたタイヤにおいて、該タイヤ内部を形成するゴム部材及び／又はゴム複合体に用いられる。タイヤ表層部を形成するゴム部材としては、トレッドゴムやサイドゴム等が挙げられる。タイヤ内部を形成するゴム及び補強材料からなるゴム複合体としては、少なくとも2つのベルト層からなるベルトやカーカスプライ等が挙げられる。タイヤ内部を形成するゴム部材としては、トレッドベースゴム、ビードフィラーゴムの他、ベルト層間のゴム、トレッドとベルトとの間のクッションゴム、ベルトとカーカスプライとの間のゴム等が挙げられる。

ベルトやカーカスプライには、スチールコードや有機繊維コード等の補強材料が用いられており、前述したように、従来、タイヤ内部を形成するゴム部材の補強部材近傍で加硫不足が発生する問題があった。しかし、これらタイヤ内部を形成するゴム部材に、上述した配合のゴム組成物を用いると、該ゴム部材の補強部材近傍での加硫不足の発生を抑制することができ、結果としてかかる加硫不足に起因するタイヤ故障を抑制することができる。また、上記ゴム組成物は、低温且つ短時間での加硫特性に優れるため、かかるゴム組成物をタイヤ内部を形成するゴム部材に適用することにより、タイヤ生産性を向上させることもできる。

また、更生タイヤにおいては、上記ゴム組成物を、台タイヤと再生用トレッドゴム部材との間に配設するクッションゴムに適用することができる。この場合、台タイヤと更生用プレキュアトレッドゴムとをクッションゴムを介して貼り付けた後、一体加硫する。ここで、加硫温度は、好ましくは100～130℃であり、該温度範囲内であれば、加硫済みの台タイヤの過加硫を抑制することができる。

更に、上記ゴム組成物は、タイヤ等の加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物として好適に用いることができる。通常、加硫ゴム製品を補修する場合、補修部分に修理用ゴム組成物を貼り付けて加硫を行うが、修理しないゴム部分に過加硫が起こ

らないようにする必要がある。加硫ゴム製品の加硫温度は、120～150℃が好ましく、該温度範囲内であれば、修理しないゴム部分の過加硫を抑制することができる。

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの例によりその範囲を限定されるものではない。

<実施例>

表1に示す配合のゴム組成物を調製し、90%加硫時間 ($t_{0.9}$) を測定した。また、該ゴム組成物を120℃で20分間加硫して試験片を作製し、耐破壊特性を試験した。結果を表1に示す。

(1) 90%加硫時間 ($t_{0.9}$)

ジェイエスアール(株)製のキュラストメーターを用いて、 $120 \pm 1^\circ\text{C}$ で加硫トルクカーブを測定し、該加硫トルクカーブの最大値の90%に到達するまでに要する時間(分)を90%加硫時間 ($t_{0.9}$) とした。

(2) 耐破壊特性(破断応力)

JIS K 6251-1993に従い、JIS #3号型試験片を用いて、30℃での破断時の引っ張り応力(MPa)を測定し、耐破壊特性の評価とした。

表 1

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3
天然ゴム RSS#1	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック N326 *1	45	45	45	45	45	45	45
スピンドルオイル	10	10	10	10	10	10	10
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3
ワックス	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 *2	3	3	3	3	3	3	3
粘着付与剤 *3	10	10	10	10	10	10	10
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
加硫 促進 剤	DPG *4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	TBZTD *5	0.3	-	-	-	-	-
	KA9188 *6	-	-	0.05	5	0.5	1
	M*7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
90%加硫時間(t _{0.9})	16.1	25.1	21.6	5.5	13.8	11.8	10.2
破断応力(MPa)	28.2	31.6	30.6	27.5	30.8	30.0	29.8
備考				焦げ			

*1 カーボンブラック：「シースト 300」〔商標；東海カーボン(株)製〕。

*2 老化防止剤：「ノクラック 6C」〔商標；大内新興化学(株)、N-フェニル-N'- (1,3-ジメチルブチル) -p-フェニレンジアミン〕。

*3 粘着付与剤：「コレシン」、p-t-ブチルフェノール・アセチレン樹脂。

*4 DPG：ジフェニルグアニジン。

*5 TBZTD：テトラベンジルチウラムジスルフィド。

*6 KA9188：1,6-ビス (N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ) -ヘキサン。

*7 M：2-メルカプトベンゾチアゾール。

以上の結果より、実施例 1～3 のゴム組成物は、比較例 1 に比べて 90 %加硫時間が短く且つ耐破壊特性が大きいことが分かる。比較例 2 及び 3 のゴム組成物は、耐破壊特性は大きいものの 90 %加硫時間が長く、一方、比較例 4 のゴム組成物は 90 %加硫時間が短いものの焦げがあり、更に耐破壊特性が低かった。

また、上記実施例 1～3 のゴム組成物を、タイヤのベルト層間ゴム又は更生タイヤのクッションゴムに適用することにより、タイヤの性能を損なうことなく生産性を向上させることができた。

産業上の利用可能性

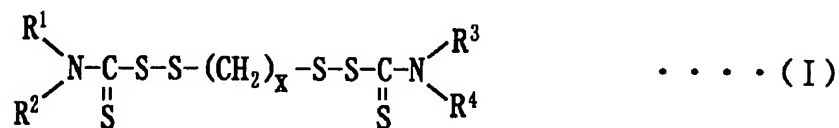
以上説明したように、本発明によれば、タイヤ製造の際に加硫遅れが問題となるタイヤ内部を形成するゴム部材や、更生タイヤの製造時の台タイヤのクッションゴムに、上記特定配合のチウラム系化合物を含む複数の加硫促進剤を配合したゴム組成物を用いることにより、高い生産性でタイヤや更生タイヤを提供することができる。また、該ゴム組成物は、一般的な加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物としても広く適用可能である。

請 求 の 範 囲

1. タイヤ表層部を形成するゴム部材と、タイヤ内部を形成するゴム部材と、ゴム及び補強材料からなるゴム複合体とを備えるタイヤにおいて、前記タイヤ内部を形成するゴム部材及び／又はゴム複合体として、

ゴム成分 100 質量部に対して、

- (1) 成分：次式(I)で表されるチウラム系化合物 0.1～4.0 質量部と、



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はベンジル基又は炭素数 1～18 のアルキル基で、 $X=2 \sim 18$ である。)

- (2) 成分：ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物 0.1～2.0 質量部と、

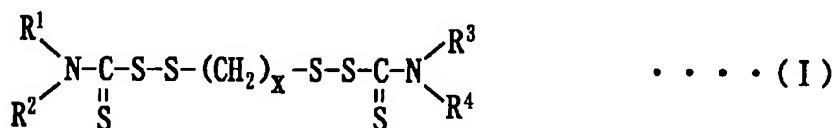
- (3) 成分：アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物 0.1～2.0 質量部と

を配合してなるゴム組成物を用いることを特徴とするタイヤ。

2. 前記式(I)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がベンジル基又は2-エチルヘキシル基で、 $X=6 \sim 12$ であることを特徴とする請求項1に記載のタイヤ。
3. 前記タイヤ内部を形成するゴム部材が、ベルト層間のゴム、トレッドとベルトとの間のクッションゴム及びベルトとカーカスプライとの間のゴムからなる群から選ばれた少なくとも一つのゴム部材である請求項1に記載のタイヤ。

4. 前記ゴム組成物のゴム成分が、天然ゴムを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ。
5. 前記 (2) 成分が、2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩及び2-メルカプトベンゾチアゾールのアミン塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ。
6. 前記ゴム組成物は、120℃での90%加硫時間 ($t_{0.9}$) が12～18分であり、120℃で20分間加硫した場合の破断時引っ張り応力が29.0 MPa以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ。
7. 台タイヤと、更生用トレッドと、これらの間に配設したクッションゴムとからなる加硫済み更生タイヤにおいて、該クッションゴムとして、
ゴム成分100質量部に対して、

(1) 成分：次式(I)で表されるチウラム系化合物0.1～4.0質量部と、



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はベンジル基又は炭素数1～18のアルキル基で、 $X = 2 \sim 18$ である。)

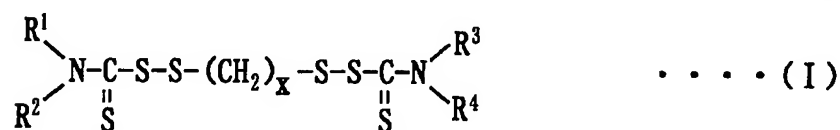
(2) 成分：ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部と、

(3) 成分：アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部と

を配合してなるゴム組成物を用いることを特徴とする更生タイヤ。

8. 加硫時の温度が100～130℃であることを特徴とする請求項7に記載の更生タイヤ。
9. 前記ゴム組成物のゴム成分が、天然ゴムを含むことを特徴とする請求項7に記載の更生タイヤ。
10. 前記(2)成分が、2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩及び2-メルカプトベンゾチアゾールのアミン塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項7に記載の更生タイヤ。
11. 前記ゴム組成物は、120℃での90%加硫時間($t_{0.9}$)が12～18分であり、120℃で20分間加硫した場合の破断時引っ張り応力が29.0MPa以上であることを特徴とする請求項7に記載の更生タイヤ。
12. ゴム成分100質量部に対して、

(1) 成分：次式(I)で表されるチウラム系化合物0.1～4.0質量部と、



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はベンジル基又は炭素数1～18のアルキル基で、 $X=2 \sim 18$ である。)

(2) 成分：ベンゾチアジリジスルフィド類、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾール類のアミン塩及び亜鉛塩、並びにベンゾチアゾリルスルフェンアミド類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部と、

(3) 成分：アミン類、グアニジン類、アルデヒドアミン類及びアルデヒドアンモニア類からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物0.1～2.0質量部と

を配合してなる加硫ゴム製品の補修用ゴム組成物。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L21/00、C08K5/40、B60C1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L21/00、C08K5/40、B60C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-2833 A (バイエル・アクチエンゲゼルシ ヤフト) 2001.01.09, 特許請求の範囲、【0003】段 落、【0015】段落、【0020】段落、【0022】段落、実 施例 & US 2002/58760 A1 & EP 1057860 A1	1-5, 7-10, 12 6, 11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 様子

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-288297 A (株式会社ブリヂストン) 2 001. 10. 16, 特許請求の範囲、実施例 & WO 01/57129 A1 & EP 1197518 A1	1-4
Y	J P 6-234734 A (ヒュールス アクチエンゲゼルシ ヤフト) 1994. 08. 23, 特許請求の範囲 & EP 601303 A1 & US 5442099 A	1-5, 7-10, 12
Y	J P 2000-143877 A (バイエル・アクチエンゲゼ ルシヤフト) 2000. 05. 26, 特許請求の範囲 & EP 1000968 A1 & US 6259045 B1	1-5, 7-10, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L21/00, C08K5/40, B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L21/00, C08K5/40, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-2833 A (Bayer AG.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0003], [0015], [0020], [0022]; examples & US 2002/58760 A1 & EP 1057860 A1	1-5, 7-10, 12 6, 11
X	JP 2001-288297 A (Bridgestone Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims; examples & WO 01/57129 A1 & EP 1197518 A1	1-4
Y	JP 6-234734 A (Huls AG.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims & EP 601303 A1 & US 5442099 A	1-5, 7-10, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2003 (13.08.03)Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-143877 A (Bayer AG.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims & EP 1000968 A1 & US 6259045 B1	1-5, 7-10, 12